

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-281900

[ST.10/C]:

[JP2002-281900]

出 願 人

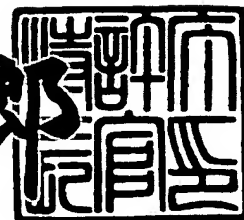
Applicant(s):

株式会社リコー

2003年 7月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3053372

【書類名】 特許願

【整理番号】 0205881

【提出日】 平成14年 9月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【請求項の数】 16

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 斉藤 拓也

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 杉山 恒心

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 渡辺 陽一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 山下 裕士

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 鈴木 政則

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

 【識別番号】 100074505

 【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒中に活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂を含むトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、この分散液の溶媒を除去して得られるトナーであって、トナーバインダー樹脂が該変性ポリエステル系樹脂と共に、変性されていないポリエステル系樹脂を含有しており、該樹脂微粒子原料に少なくともスチレン、及びメタクリル酸をモノマー種として用い、且つ、該樹脂微粒子原料に対する重量比をスチレン a [w.t.%]、メタクリル酸 b [w.t.%] で表した時に、 $10 \leq a \leq 51$ 、 $15 \leq b \leq 51$ 、 $0.4 \leq a/b \leq 2.5$ 、を同時に満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 前記トナーバインダー樹脂が、前記変性ポリエステル系樹脂 (i) と共に、変性されていないポリエステル系樹脂 (ii) を含有し、(i) と (ii) の重量比が $5/95 \sim 25/75$ であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 前記トナーのガラス転移点 (T_g) が $40 \sim 70^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 前記トナーの流出開始温度 (T_{fb}) が $80 \sim 170^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 前記トナー粒子の体積平均粒径が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 前記トナー粒子の体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) の比 D_v/D_n が 1.25 以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 前記トナー中に含有されるポリエステル系樹脂の THF 可溶分の分子量分布において、分子量のピークが $1000 \sim 30000$ 、 30000 以上成分が 1 w.t.% 以上で、且つ、数平均分子量が $2000 \sim 15000$ であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 前記トナー中に含有されるポリエステル系樹脂の T H F 可溶分の分子量分布において、分子量 1 0 0 0 以下成分が 0. 1 ~ 5. 0 w t %であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 前記トナー中に含有されるポリエステル系樹脂の T H F 不溶分が 1 ~ 1 5 w t %であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 0】 前記分散液の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧及び／又は加熱の条件下で行われることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 1】 前記トナーが離型剤としてワックスを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 2】 前記トナーが帯電制御剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 3】 請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤。

【請求項 1 4】 請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを収納したことを特徴とする容器。

【請求項 1 5】 請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 1 6】 請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを装填したことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、感光体表面に形成された静電荷像を顕像化する静電荷像現像用トナー、該トナーを含有する現像剤、該トナーを収納した容器、該トナーを用いる画像形成方法、及び該トナーを装填した画像形成装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子写真装置や静電記録装置等において、電氣的または磁氣的潜像は、トナーによって顕像化されている。例えば、電子写真法では、感光体上に静電荷像（潜像）を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像して、トナー画像を形成している。トナー画像は、通常、紙等の転写材上に転写され、次いで、加熱等の方法で定着させている。静電荷像現像に使用されるトナーは、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別して粉碎法と懸濁重合法とがある。粉碎法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを溶融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉碎、分級することによりトナーを製造している。粉碎法によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。例えば、溶融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉碎し、分級できるものでなければならない。この要請から、溶融混合した組成物は、十分に脆くせざるを得ない。このため、実際上記組成物を粉碎して粒子にする際に、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとする、例えば、粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の微粉と $20\mu\text{m}$ 以上の粗粉を分級により除去しなければならず、収率が非常に低くなるという欠点がある。また、粉碎法では、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼす。

【0003】

近年、これらの粉碎法における問題点を克服するために、懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案され、実施されている。静電潜像現像用のトナーを重合法によって製造する技術は公知であり、例えば懸濁重合法によってトナー粒子を得ることが行われている。しかしながら、懸濁重合法で得られるトナー粒子は球形であり、クリーニング性に劣るという欠点がある。画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の

地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。このため、乳化重合法により得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法が開示されている（特許第 2 5 3 7 5 0 3 号公報）。しかし、乳化重合法で得られるトナー粒子は、水洗浄工程を経ても、界面活性剤が、表面だけでなく、粒子内部にも多量に残存し、トナーの帯電の環境安定性を損ない、かつ帯電量分布を広げ、得られた画像の地汚れが不良となる。また、残存する界面活性剤により、感光体や帯電ローラ、現像ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、乳化重合法によって得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法では、下記のような問題を生じる。

【 0 0 0 5 】

耐オフセット性を向上させるために、離型剤微粒子を会合させる場合において、当該離型剤微粒子がトナー粒子の内部に取り込まれてしまい、この結果、耐オフセット性の向上を十分に図ることができない。樹脂微粒子、離型剤微粒子、着色剤微粒子などがランダムに融着してトナー粒子が構成されるので、得られるトナー粒子間において組成（構成成分の含有割合）および構成樹脂の分子量等にバラツキが発生し、この結果、トナー粒子間で表面特性が異なり、長期にわたり安定した画像を形成することができない。さらに低温定着が求められる低温定着システムにおいては、トナー表面に偏在する樹脂微粒子による定着阻害が発生し、定着温度幅を確保できない。

【 0 0 0 6 】

一方、熱ローラなどの加熱部材を使用して行われる接触加熱方式による定着工程において、加熱部材に対するトナー粒子の離型性（以下、「耐オフセット性」という。）が要求される。ここに、耐オフセット性は、トナー粒子表面に離型剤を存在させることにより向上させることができる。これに対し、特開 2 0 0 0 - 2 9 2 9 7 3 号公報（特許文献 1）、特開 2 0 0 0 - 2 9 2 9 7 8 号公報（特許文献 2）では樹脂微粒子をトナー粒子中に含有させるだけでなく、当該樹脂微粒

子がトナー粒子の表面に偏在していることにより、耐オフセット性を向上する方法が開示されている。しかし、定着下限温度が上昇し、低温定着性即ち省エネ定着性が十分でない。

【0007】

【特許文献1】

特開2000-292973号公報

【特許文献2】

特開2000-292978号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上のような事情に基づいてなされたものである。

即ち、本発明の第1の目的は、クリーニング性を維持しつつ、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置および画像を汚染することのない静電荷像現像用トナーを提供することにある。

本発明の第2の目的は、帯電量分布がシャープで、鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

本発明の第3の目的は、上記静電荷像現像用トナーを含有する現像剤、該トナーを収納した容器、該トナーを用いる画像形成方法、及び該トナーを装填した画像形成装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、有機溶媒中に活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂を含むトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、この分散液の溶媒を除去して得られるトナーであって、トナーバインダーが該変性ポリエステル系樹脂と共に、変性されていないポリエステル系樹脂を含有しているとともに、使用する樹脂微粒子原料に少なくともスチレン、及びメタクリル酸をモノマー種として用いる必要があること、更に、該原料に対するスチレンとメタクリ

ル酸の重量比の割合が、トナーの造粒挙動や粒度分布に強い関連性があることを見出した。樹脂微粒子を構成するポリマーのスチレン重合体の部位は、帯電性を付与し、かつ親油性を持つが、樹脂微粒子原料に対する重量比がスチレン a [wt %]、メタクリル酸 b [wt %] で示した時、 $0.4 \leq a/b \leq 2.5$ を満たした場合、粒度分布が揃ったトナー粒径が得られることを見出した。また、スチレンモノマーは、帯電の見地から 1.0 wt % 以上必要であり、5.1 wt % までなら接触加熱方式の定着工程に影響を与えない。また、メタクリル酸は 1.5 wt % 未満であると表面から内部に埋め込まれてしまい樹脂微粒子の乳化ができず、5.1 wt % を超えると樹脂微粒子の親油性が過剰になり造粒が起こらないことを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0010】

すなわち本発明によれば、下記 (1) ~ (16) が提供される。

(1) 有機溶媒中に活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂を含むトナー組成物を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、この分散液の溶媒を除去して得られるトナーであって、トナーバインダー樹脂が該変性ポリエステル系樹脂と共に、変性されていないポリエステル系樹脂を含有しており、該樹脂微粒子原料に少なくともスチレン、及びメタクリル酸をモノマー種として用い、且つ、該樹脂微粒子原料に対する重量比をスチレン a [wt %]、メタクリル酸 b [wt %] で表した時に、 $1.0 \leq a \leq 5.1$ 、 $1.5 \leq b \leq 5.1$ 、 $0.4 \leq a/b \leq 2.5$ 、を同時に満たすことを特徴とする静電荷現像用トナー。

(2) 前記トナーバインダー樹脂が、前記変性ポリエステル系樹脂 (i) と共に、変性されていないポリエステル (ii) を含有し、(i) と (ii) の重量比が 5/95 ~ 25/75 であることを特徴とする前記 (1) に記載の静電荷像現像用トナー。

(3) 前記トナーのガラス転移点 (T_g) が 40 ~ 70℃であることを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載の静電荷現像用トナー。

(4) 前記トナーの流出開始温度 (T_{fb}) が 80 ~ 170℃であることを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(5) 前記トナー粒子の体積平均粒径が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(6) 前記トナー粒子の体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)の比 D_v/D_n が1.25以下であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(7) 前記トナー中に含有されるポリエステル系樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量のピークが $1000 \sim 30000$ 、 30000 以上成分が1wt%以上で、且つ、数平均分子量が $2000 \sim 15000$ であることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(8) 前記トナー中に含有されるポリエステル系樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量 1000 以下成分が0.1～5.0wt%であることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(9) 前記トナー中に含有されるポリエステル系樹脂のTHF不溶分が1～15wt%であることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(10) 前記分散液の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧及び／又は加熱の条件下で行われることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(11) 前記トナーが離型剤としてワックスを含有することを特徴とする前記(1)～(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(12) 前記トナーが帯電制御剤を含有することを特徴とする前記(1)～(11)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(13) 前記(1)～(12)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤。

(14) 前記(1)～(12)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを収納したことを特徴とする容器。

(15) 前記(1)～(12)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

(16) 前記(1)～(12)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを装

填したことを特徴とする画像形成装置。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳述する。

(樹脂微粒子)

本発明で使用される樹脂微粒子は、トナー粒子の帯電性、粒度分布が揃ったトナー粒径、及び樹脂微粒子を用いた造粒の可否の点から、少なくともスチレン、及びメタクリル酸をモノマー種として用い、且つ、該樹脂微粒子原料に対する重量比をスチレン a [wt %]、メタクリル酸 b [wt %] で表した時に、少なくとも、 $1.0 \leq a \leq 51$ 、 $1.5 \leq b \leq 51$ 、 $0.4 \leq a/b \leq 2.5$ 、を同時に満たし、好ましくは、 $2.0 \leq a \leq 40$ 、 $2.0 \leq b \leq 50$ 、 $0.6 \leq a/b \leq 1.5$ 、を満たし、最も好ましくは、 $2.5 \leq a \leq 40$ 、 $2.5 \leq b \leq 45$ 、 $0.75 \leq a/b \leq 1.0$ 、を満たすことが重要である。

【0012】

上記条件を満たしていれば、スチレン、メタクリル酸以外のモノマー種の併用は問わない。例えば、エチレン、プロピレン、メチルペンテン、ブテン、ブタジエン、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、フマル酸、無水フタル酸、アクリロニトリルなどをモノマー種とし、スチレン及びメタクリル酸との共重合によって微細球状樹脂粒子の水性分散体を得る方法がある。

【0013】

また、粒度分布が揃ったトナー粒径を得る観点から、樹脂微粒子の D_v/D_n は 1.25 未満であることが望まれ、樹脂微粒子の体積平均粒径 D_v [nm] は、少なくとも、 $3 \leq D_v \leq 500$ 、望ましくは $50 \leq D_v \leq 200$ であることが望まれる。

【0014】

(D_v/D_n (体積平均粒径/個数平均粒径の比))

本発明において、トナーの体積平均粒径 (D_v) は $3 \sim 7 \mu m$ が好ましく、個数平均粒径 (D_n) との比 (D_v/D_n) は 1.25 以下が好ましく、より好ま

しくは1.05～1.20である乾式トナーにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

【0015】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の前記範囲より多いトナーにおいても同様である。

【0016】

逆に、トナーの粒子径が本発明の前記範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径／個数平均粒子径（ D_v/D_n ）が1.25よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

【0017】

また、体積平均粒子径／個数平均粒子径（ D_v/D_n ）が1.05より小さい場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーを十分に帯電することが出来なかったり、クリーニング性を悪化させる場

合があることが明らかとなった。

【0018】

(ウレア変性ポリエステル)

本発明において、トナーバインダー樹脂である、活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂を架橋剤及び／又は伸長剤と反応させたものとしては、ウレア結合で変性されたポリエステルが好ましい。

ウレア結合で変性されたポリエステル (i) としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) とアミン類 (B) との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) としては、ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート (3) と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0019】

ポリオール (1) としては、ジオール (1-1) および3価以上のポリオール (1-2) が挙げられ、(1-1) 単独、または (1-1) と少量の (1-2) の混合物が好ましい。ジオール (1-1) としては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど) ; ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 ; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレ

ングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール(1-2)としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0020】

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルケレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

【0021】

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比 $[OH]/[COOH]$ として、通常2/1～1/1、好ましくは1.5/1～1/1、さらに好ましくは1.3/1～1.02/1である。

【0022】

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチ

レンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど) ; 脂環式ポリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート (α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど) ; イソシアヌレート類 ; 前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの ; およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0023】

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5~40wt%、好ましくは1~30wt%、さらに好ましくは2~20wt%である。0.5wt%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40wt%を超えると低温定着性が悪化する。

【0024】

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子あたり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0025】

アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。

ジアミン (B1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3 価以上のポリアミン (B2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1~B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、前記 B1~B5 のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B1 および B1 と少量の B2 の混合物である。また、架橋剤、伸長剤として、アミン類 (B) を用いることができる。

【0026】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

【0027】

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミン類 (B) 中のアミノ基 $[\text{NH}_x]$ の当量比 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ が 2 を超えたり $1/2$ 未満では、ウレア変性ポリエステル (i) の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル (i) 中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含

有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0～10/90であり、好ましくは80/20～20/80、さらに好ましくは、60/40～30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0028】

本発明のウレア変性ポリエステル(i)は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル(i)の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万～1000万、さらに好ましくは3万～100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル(ii)を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。(i)単独の場合は、数平均分子量は、通常20000以下、好ましくは1000～10000、さらに好ましくは2000～8000である。2000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0029】

(未変性ポリエステル)

本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル(i)単独使用だけでなく、この(i)と共に、変性されていないポリエステル(ii)をトナーバインダー成分として含有させることもできる。(ii)を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。(ii)としては、前記(i)のポリエステル成分と同様なポリオール(1)とポリカルボン酸(2)との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも(i)と同様である。また、(ii)は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。(i)と(ii)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i)のポリエステル成分と(ii)は類似の組成が好ましい。(ii)を含有させる場合の(i)と(ii)の重量比は、通常5/95～25/75、好ましくは8/92～2

5/75、特に好ましくは8/92~22/78である。(i)の重量比が5%未満で耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0030】

また、(ii)のピーク分子量は、通常1000~30000、好ましくは1500~10000、さらに好ましくは2000~8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。

【0031】

本発明において、トナーのガラス転移点(T_g)は通常40~70℃、好ましくは50~65℃である。40℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70℃を超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。トナーの貯蔵弾性率としては、測定周波数20Hzにおいて10000dyne/cm²となる温度($T_{G'}$)が、通常100℃以上、好ましくは110~200℃である。100℃未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーの粘性としては、測定周波数20Hzにおいて1000ポイズとなる温度(T_η)が、通常180℃以下、好ましくは80~160℃である。180℃を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_{G'}$ は T_η より高いことが好ましい。言い換えると $T_{G'}$ と T_η の差($T_{G'} - T_\eta$)は0℃以上が好ましい。さらに好ましくは10℃以上であり、特に好ましくは20℃以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 T_η と T_g の差は0~100℃が好ましい。さらに好ましくは10~90℃であり、特に好ましくは20~80℃である。また、トナーが低温定着性・耐オフセット性を共に得られる条件として、反応後のトナーとしての流出開始温度(T_{fb})を80~170℃にすることが好ましい。

【0032】

(定着性と透明性・光沢性の両立)

トナーには耐熱保存性、低温定着性、耐オフセット性に加え、特にフルカラー

トナーにおいては色再現性・透明性・光沢性などの特性が求められる。低温定着性と耐オフセット性の両立を図るために一般的な方法として、例えば、分子量分布の広いバインダー樹脂を用いる方法、また、分子量が数十万～数百万の高分子量成分と、分子量が数千～数万の低分子量成分の、少なくとも2つの分子量ピークを有するような樹脂を混合して使用し、それぞれの成分の機態を分離させる方法などがある。高分子量成分は、架橋構造を持っているかゲルの状態であると、ホットオフセットにはより効果的である。

一方、透明性・光沢性などを実現するためには、分子量はなるべく小さく、分子量分布はシャープであることが好ましく、上記の方法だけではこれら相反する特性を両立することは難しいとされている。

本発明のトナーは、トナー中に含有されるポリエステル系樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量のピークが1000～30000、30000以上成分が1wt%以上で、且つ、数平均分子量が2000～15000であることが低温定着性と耐オフセット性を両立させてる点で好ましい。高分子量成分の含有量が比較的少量でよいのは、変性ポリエステル中の変性基（エステル結合以外の結合基の部分）が水素結合等の強い凝集力を持つためである。変性基の凝集力により、分子量あるいは架橋度では制御できない樹脂特性をコントロールすることができる。

また、トナー中に含有されるポリエステル系樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量1000以下成分が0.1～5.0wt%であることが好ましい。分子量1000以下成分が5.0wt%より多いと、対オフセット性にとって好ましくない。分子量1000以下成分が0.1wt%より少ないと、原材料の生成及び製造工程の問題で、コストが高くなる。

更に、ホットオフセットに効果的である高分子量成分、即ち、トナー中に含有されるポリエステル系樹脂のTHF不溶分が1～15wt%であると、透明性や光沢性を阻害することなく、十分な耐オフセット性を付与することができる。

【0033】

（着色剤）

本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボ

ンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルピンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルピンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15wt%、好ましくは3～10wt%である。

【0034】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0035】

該マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤の

ウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【 0 0 3 6 】

(離型剤)

また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。

トナー中のワックスの含有量は通常0～40wt%であり、好ましくは3～30wt%である。

【 0 0 3 7 】

(帯電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0038】

本発明において帯電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を超える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに溶融混練した後溶解分散させる事もできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後

固定化させてもよい。

【0039】

(外添剤)

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの $0.01 \sim 5\text{ wt}\%$ であることが好ましく、特に $0.01 \sim 2.0$ 重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0040】

この他高分子系微粒子、例えばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0041】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0042】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤を添加してもよく、該クリーニング性向上剤としては、例えばステア

リン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが好ましい。

【0043】

(製造方法)

トナーバインダー樹脂は以下の方法などで製造することができる。ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、 $150 \sim 280^\circ\text{C}$ に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで $40 \sim 140^\circ\text{C}$ にて、これにポリイソシアネート(3)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。さらに(A)にアミン類(B)を $0 \sim 140^\circ\text{C}$ にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。(3)を反応させる際および(A)と(B)を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど)；ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)；エステル類(酢酸エチルなど)；アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのイソシアネート(3)に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル(ii)を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で(ii)を製造し、これを前記(i)の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0044】

本発明の乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

(水系媒体中でのトナー製造法)

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール(メタノール、イ

ソプロパノール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などが挙げられる。

【0045】

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー(A)からなる分散体を、(B)と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル(i)を用いても良い。水系媒体中でウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー(A)と他のトナー組成物である(以下トナー原料と呼ぶ)着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。例えば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0046】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2~20 μ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000~30000rpm、好ましくは5000~20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1~5分である。分散時の温度としては、通常、0~150℃(加圧下)、好ましくは40~98℃である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0047】

ウレア変性ポリエステル (i) やプレポリマー (A) を含むトナー組成物 100 重量部に対する水系媒体の使用量は、通常 50~2000 重量部、好ましくは 100~1000 重量部である。50 重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000 重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0048】

プレポリマー (A) からウレア変性ポリエステル (i) を合成する工程は水系媒体中でトナー組成物を分散する前にアミン類 (B) を加えて反応させても良いし、水系媒体中に分散した後にアミン類 (B) を加えて粒子界面から反応を起こしても良い。この場合製造されるトナー表面に優先的にウレア変性ポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

【0049】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ (アミノエチル) グリシン、ジ (オクチルアミノエチル) グリシンや N-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0050】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果を挙げることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数 2~10 のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンルグルタミン酸ジナトリウ

ム、3-[オメガフルオロアルキル(C6~C11)オキシ]-1-アルキル(C3~C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガフルオロアルカノイル(C6~C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11~C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(タイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。

【0051】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(タイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

【0052】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

【0053】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエ

チレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0054】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【0055】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長及び／又は架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0056】

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー(A)100重量部に対する溶剤の使用量は、通常0~300重量部、好ましくは0~100重量部、さらに好ましくは25~70重量部である。溶剤を使用した場合は、伸長及び／又は架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0057】

伸長及び／又は架橋反応時間は、プレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常1

0分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0058】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0059】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

【0060】

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

【0061】

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

【0062】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表

面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【0063】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などが挙げられる。

【0064】

（二成分用キャリア）

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200 μ m程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸

化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0065】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない一成分系の磁性トナー、或いは非磁性トナーとしても用いることができる。

【0066】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0067】

～有機微粒子エマルションの合成～

製造例 1-1

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール RS-30：三洋化成工業製）11 部、スチレン 138 部、メタクリル酸 138 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転/分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75°C まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1% 過硫酸アンモニウム水溶液 30 部加え、 75°C で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液 1〕を得た。

〔微粒子分散液 1〕を LA-920 で測定した体積平均粒径は、 $0.14\ \mu\text{m}$ であった。〔微粒子分散液 1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T_g は 152°C であった。

【0068】

～水相の調整～

製造例 2-1

水 990 部、〔微粒子分散液 1〕83 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液（エレミノール MON-7）：三洋化成工業製）37 部、酢酸エチル 90 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔

水相 1] とする。

【0069】

～低分子ポリエステル合成～

製造例 3-1

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 229 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 529 部、テレフタル酸 208 部、アジピン酸 46 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 44 部を入れ、180℃、常圧で 2 時間反応し、[低分子ポリエステル 1] を得た。[低分子ポリエステル 1] は、数平均分子量 2500、重量平均分子量 6700、Tg 43℃、酸価 25 であった。

【0070】

～中間体ポリエステル及びプレポリマーの合成～

製造例 4

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 682 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 81 部、テレフタル酸 283 部、無水トリメリット酸 22 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した [中間体ポリエステル 1] を得た。

[中間体ポリエステル 1] は、数平均分子量 2100、重量平均分子量 9500、Tg 55℃、酸価 0.5、水酸基価 51 であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル 1] 410 部、イソホロンジイソシアネート 89 部、酢酸エチル 500 部を入れ 100℃ で 5 時間反応し、[プレポリマー 1] を得た。[プレポリマー 1] の遊離イソシアネート重量%は、1.56% であった。[プレポリマー 1] の固形分濃度 (130℃、30 分) は 50% であった。

【0071】

～ケチミンの合成～

製造例 5

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン 170 部とメチルエチルケトン 75 部を仕込み、50℃で5時間反応を行い、[ケチミン化合物 1] を得た。[ケチミン化合物 1] のアミン価は 41.8 であった。

【0072】

～MBの合成～

製造例 6-1

水 1200 部、カーボンブラック 800 部、 ポリエステル樹脂 800 部を加え、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合し、混合物を 2 本ロールを用いて 150℃で30分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ 1] を得た。

【0073】

製造例 6-2

水 1200 部、C. I. Pigment yellow 180 800 部、
ポリエステル樹脂 800 部を加え、ヘンシェルミキサーで混合し、混合物を 2 本ロールを用いて 150℃で30分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ 2] を得た。

【0074】

製造例 6-3

水 1200 部、Cu-phthalocyanine 15:3 800 部、
ポリエステル樹脂 800 部を加え、ヘンシェルミキサーで混合し、混合物を 2 本ロールを用いて 150℃で30分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ 3] を得た。

【0075】

製造例 6-4

水 1200 部、C. I. Pigment red 122 800 部、 ポリ
エステル樹脂 800 部を加え、ヘンシェルミキサーで混合し、混合物を 2 本ロー
ルを用いて 150℃で30分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マス
ターバッチ 4] を得た。

【0076】

～油相の作成～

製造例 7-1

攪拌棒および温度計をセットした容器に、合成エステルワックスWAX 100部、CCA（サリチル酸金属錯体E-84：オリエント化学工業）20部、酢酸エチル880部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に〔マスターバッチ1〕400部、酢酸エチル600部を仕込み、1時間混合し〔原料溶解液1〕を得た。

〔原料溶解液1〕600部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3～12パスの条件で、顔料及びWAXの分散を行った。次いで、〔低分子ポリエステル1〕の65wt%酢酸エチル溶液2024部を加え、上記条件のビーズミルで1パスし、〔顔料・WAX分散液1〕を得た。〔顔料・WAX分散液1〕の固形分濃度（130℃、30分）は49%であった。

【0077】

製造法 7-2

製造法7-1の、〔マスターバッチ1〕を、スチレン〔マスターバッチ2〕に変更した以外は製造例7-1と同様にして〔顔料・WAX分散液2〕を得た。〔顔料・WAX分散液1〕の固形分濃度（130℃、30分）は50%であった。

【0078】

製造法 7-3

製造法7-1の、〔マスターバッチ1〕を、スチレン〔マスターバッチ3〕に変更した以外は製造例7-1と同様にして〔顔料・WAX分散液3〕を得た。〔顔料・WAX分散液1〕の固形分濃度（130℃、30分）は49%であった。

【0079】

製造法 7-4

製造法7-1の、〔マスターバッチ1〕を、スチレン〔マスターバッチ4〕に変更した以外は製造例7-1と同様にして〔顔料・WAX分散液4〕を得た。〔

顔料・WAX分散液1]の固形分濃度(130℃、30分)は50%であった。

【0080】

(実施例1)

～乳化⇒脱溶剤～

[顔料・WAX分散液1]806部、[プレポリマー1]を505部、[ケチミン化合物1]10.7部を容器に入れ、TKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmで1分間混合した後、容器に[水相1]1960部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し[乳化スラリー1]を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー1]を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、50℃で8時間熟成を行い、[分散スラリー1]を得た。

【0081】

～洗浄⇒乾燥～

[分散スラリー1]100部を減圧濾過した後、

①:濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。

②:①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで30分間)した後、減圧濾過した。

③:②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。

④:③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過する操作を2回行い[濾過ケーキ1]を得た。

[濾過ケーキ1]を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い[トナー1]を得た。

【0082】

(実施例2)

実施例 1 の、[顔料・WAX分散液 1] を、[顔料・WAX分散液 2] に変更した以外は、実施例 1 と同様にして [トナー 2] を得た。

(実施例 3)

実施例 1 の、[顔料・WAX分散液 1] を、[顔料・WAX分散液 3] に変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様にして [トナー 3] を得た。

(実施例 4)

実施例 1 の、[顔料・WAX分散液 1] を、[顔料・WAX分散液 4] に変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様にして [トナー 4] を得た。

【 0 0 8 3 】

～油相の作成～

製造例 7 - 5

[原料溶解液 1] 6 0 0 部を容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコミル、アイメックス社製) を用いて、送液速度 1 k g / h r、ディスク周速度 6 m / 秒、0. 5 m m ジルコニアビーズを 8 0 体積 % 充填、3 ~ 1 2 パスの条件で、顔料及び WAX の分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 1] の 6 5 w t. % 酢酸エチル溶液 5 8 8 部を加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、[顔料・WAX分散液 5] を得た。[顔料・WAX分散液 5] の固形分濃度 (1 3 0 ℃、3 0 分) は 5 0 % であった。

【 0 0 8 4 】

製造法 7 - 6

製造法 7 - 5 の、[マスターバッチ 1] を、スチレン [マスターバッチ 2] に変更した以外は製造例 7 - 5 と同様にして [顔料・WAX分散液 6] を得た。[顔料・WAX分散液 6] の固形分濃度 (1 3 0 ℃、3 0 分) は 5 0 % であった。

【 0 0 8 5 】

製造法 7 - 7

製造法 7 - 5 の、[マスターバッチ 1] を、スチレン [マスターバッチ 3] に変更した以外は製造例 7 - 5 と同様にして [顔料・WAX分散液 3] を得た。[顔料・WAX分散液 7] の固形分濃度 (1 3 0 ℃、3 0 分) は 5 0 % であった。

【 0 0 8 6 】

製造法 7-8

製造法 7-5 の、[マスターバッチ 1] を、スチレン [マスターバッチ 4] に変更した以外は製造例 7-5 と同様にして [顔料・WAX 分散液 4] を得た。[顔料・WAX 分散液 8] の固形分濃度 (130℃、30 分) は 50% であった。

【0087】

(実施例 5)

～乳化⇒脱溶剤～

[顔料・WAX 分散液 5] 888 部、[プレポリマー 1] を 146 部、[ケチミン化合物 1] 6.2 部を容器に入れ、TK ホモミキサー (特殊機化製) で 5,000 rpm で 1 分間混合した後、容器に [水相 1] 1960 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 rpm で 20 分間混合し [乳化スラリー 1] を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 2] 投入し、3.0℃ で 8 時間脱溶剤した後、50℃ で 8 時間熟成を行い、[分散スラリー 2] 得た。

【0088】

～洗浄⇒乾燥～

[分散スラリー 2] 100 部を減圧濾過した後、

①：濾過ケーキにイオン交換水 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12,000 rpm で 10 分間) した後濾過した。

②：①の濾過ケーキに 10% 水酸化ナトリウム水溶液 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12,000 rpm で 30 分間) した後、減圧濾過した。

③：②の濾過ケーキに 10% 塩酸 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12,000 rpm で 10 分間) した後濾過した。

④：③の濾過ケーキにイオン交換水 300 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12,000 rpm で 10 分間) した後濾過する操作を 2 回行い [濾過ケーキ 2] を得た。

[濾過ケーキ 2] 循環乾燥機にて 45℃ で 48 時間乾燥し、目開き 75 μm メッシュで篩い [トナー 5] を得た。

【0089】

(実施例6)

実施例5の、[顔料・WAX分散液5]を、[顔料・WAX分散液6]に変更した以外は、実施例5と同様にして[トナー6]を得た。

【0090】

(実施例7)

実施例5の、[顔料・WAX分散液5]を、[顔料・WAX分散液7]に変更した以外は、実施例5と同様にして[トナー7]を得た。

【0091】

(実施例8)

実施例5の、[顔料・WAX分散液5]を、[顔料・WAX分散液8]に変更した以外は、実施例5と同様にして[トナー8]を得た。

【0092】

～有機微粒子エマルションの合成～

製造例1-2

製造法1-1の、スチレン138部、メタクリル酸138部を、スチレン69部、メタクリル酸110部、アクリル酸ブチル96部に変更する以外は製造例1-1と同様にしてビニル系樹脂の水性分散液[微粒子分散液2]を得た。[微粒子分散液2]をLA-920で測定した体積平均粒径は、 $0.90\mu\text{m}$ であった。[微粒子分散液2]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは60℃であった。

【0093】

～水相の調整～

製造例2-2

製造法2-1の、[微粒子分散液1]を、[微粒子分散液2]に変更した以外は製造例2-1と同様にして[水相2]を得た。

【0094】

(実施例9)

～乳化⇒脱溶剤～

〔顔料・WAX分散液5〕888部、〔ブレポリマー1〕を146部、〔ケチミン化合物1〕6.2部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで1分間混合した後、容器に〔水相2〕1960部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し〔乳化スラリー3〕を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー3〕投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、50℃で8時間熟成を行い、〔分散スラリー3〕得た。

【0095】

～洗浄⇒乾燥～

〔分散スラリー3〕100部を減圧濾過した後、

①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

②：①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで30分間）した後、減圧濾過した。

③：②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

④：③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行い〔濾過ケーキ3〕を得た。

〔濾過ケーキ3〕循環乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い〔トナー9〕を得た。

【0096】

（実施例10）

実施例9の、〔顔料・WAX分散液5〕を、〔顔料・WAX分散液6〕に変更した以外は、実施例9と同様にして〔トナー10〕を得た。

【0097】

（実施例11）

実施例9の、〔顔料・WAX分散液5〕を、〔顔料・WAX分散液7〕に変更

した以外は、実施例 9 と同様にして [トナー 1 1] を得た。

【 0 0 9 8 】

(実施例 1 2)

実施例 9 の、[顔料・WAX 分散液 5] を、[顔料・WAX 分散液 8] に変更した以外は、実施例 9 と同様にして [トナー 1 2] を得た。

【 0 0 9 9 】

～有機微粒子エマルションの合成～

製造例 1 - 3

製造法 1 - 1 の、スチレン 1 3 8 部、メタクリル酸 1 3 8 部を、スチレン 8 3 部、メタクリル酸 8 3 部、アクリル酸ブチル 1 1 1 部に変更する以外は製造例 1 - 1 と同様にしてビニル系樹脂の水性分散液 [微粒子分散液 2] を得た。[微粒子分散液 1] を LA - 9 2 0 で測定した体積平均粒径は、0. 1 0 μ m であった。[微粒子分散液 3] の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T g は 6 0 °C であった。

【 0 1 0 0 】

～水相の調整～

製造例 2 - 3

製造法 2 - 1 の、[微粒子分散液 1] を、[微粒子分散液 3] に変更した以外は製造例 2 - 1 と同様にして [水相 3] を得た。

【 0 1 0 1 】

(実施例 1 3)

～乳化⇒脱溶剤～

[顔料・WAX 分散液 5] 8 8 8 部、[プレポリマー 1] を 1 4 6 部、[ケチミン化合物 1] 6. 2 部を容器に入れ、TK ホモミキサー (特殊機化製) で 5, 0 0 0 r p m で 1 分間混合した後、容器に [水相 3] 1 9 6 0 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 1 3, 0 0 0 r p m で 2 0 分間混合し [乳化スラリー 4] を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 4] 投入し、3 0 °C で 8 時間脱溶剤した後、5 0 °C で 8 時間熟成を行い、[分散スラリー 4] 得た。

【 0 1 0 2 】

～洗浄⇒乾燥～

・[分散スラリー4] 100部を減圧濾過した後、

①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

②：①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで30分間）した後、減圧濾過した。

③：②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

④：③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行い「濾過ケーキ4」を得た。

「濾過ケーキ4」循環乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75 μ mメッシュで篩い「トナー13」を得た。

【 0 1 0 3 】

（実施例14）

実施例13の、「顔料・WAX分散液5」を、「顔料・WAX分散液6」に変更した以外は、実施例13と同様にして「トナー14」を得た。

【 0 1 0 4 】

（実施例15）

実施例13の、「顔料・WAX分散液5」を、「顔料・WAX分散液7」に変更した以外は、実施例13と同様にして「トナー15」を得た。

【 0 1 0 5 】

（実施例16）

実施例13の、「顔料・WAX分散液5」を、「顔料・WAX分散液8」に変更した以外は、実施例13と同様にして「トナー16」を得た。

【 0 1 0 6 】

～低分子ポリエステル合成～

製造例 3-2

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 562 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 75 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 87 部、テレフタル酸 143 部、アジピン酸 126 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10~15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 69 部を入れ、180℃、常圧で 2 時間反応し、[低分子ポリエステル 2] を得た。[低分子ポリエステル 2] は、数平均分子量 3700、重量平均分子量 7200、Tg 43℃、酸価 40 であった。

【0107】

～油相の作成～

製造例 7-9

[原料溶解液 1] 60.0 部を容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコミル、アイメックス社製) を用いて、送液速度 1 kg/hr、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、3~12 パスの条件で、顔料及び WAX の分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 2] の 65 wt% 酢酸エチル溶液 588 部を加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、[顔料・WAX 分散液 9] を得た。[顔料・WAX 分散液 9] の固形分濃度 (130℃、30 分) は 50% であった。

【0108】

製造法 7-10

製造法 7-9 の、[マスターバッチ 1] を、スチレン [マスターバッチ 2] に変更した以外は製造例 7-9 と同様にして [顔料・WAX 分散液 10] を得た。

[顔料・WAX 分散液 10] の固形分濃度 (130℃、30 分) は 51% であった。

【0109】

製造法 7-11

製造法 7-9 の、[マスターバッチ 1] を、スチレン [マスターバッチ 3] に

変更した以外は製造例 7-9 と同様にして [顔料・WAX 分散液 1.1] を得た。

[顔料・WAX 分散液 1.1] の固形分濃度 (130℃、30 分) は 50% であった。

【0110】

製造法 7-12

製造法 7-9 の、[マスターバッチ 1] を、スチレン [マスターバッチ 4] に変更した以外は製造例 7-9 と同様にして [顔料・WAX 分散液 1.2] を得た。

[顔料・WAX 分散液 1.2] の固形分濃度 (130℃、30 分) は 50% であった。

【0111】

(実施例 17)

～乳化⇒脱溶剤～

[顔料・WAX 分散液 9] 888 部、[プレポリマー 1] を 146 部、[ケチミン化合物 1] 6.2 部を容器に入れ、TK ホモミキサー (特殊機化製) で 5,000 r p m で 1 分間混合した後、容器に [水相 3] 1960 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 r p m で 20 分間混合し [乳化スラリー 5] を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 5] 投入し、30℃ で 8 時間脱溶剤した後、50℃ で 8 時間熟成を行い、[分散スラリー 5] 得た。

【0112】

～洗浄⇒乾燥～

[分散スラリー 5] 100 部を減圧濾過した後、

①：濾過ケーキにイオン交換水 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12,000 r p m で 10 分間) した後濾過した。

②：①の濾過ケーキに 10% 水酸化ナトリウム水溶液 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12,000 r p m で 30 分間) した後、減圧濾過した。

③：②の濾過ケーキに 10% 塩酸 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12,000 r p m で 10 分間) した後濾過した。

④：③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行い〔濾過ケーキ5〕を得た。

〔濾過ケーキ5〕循環乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75 μ mメッシュで篩い〔トナー17〕を得た。

【0113】

（実施例18）

実施例17の、〔顔料・WAX分散液9〕を、〔顔料・WAX分散液10〕に変更した以外は、実施例17と同様にして〔トナー18〕を得た。

【0114】

（実施例19）

実施例17の、〔顔料・WAX分散液9〕を、〔顔料・WAX分散液11〕に変更した以外は、実施例17と同様にして〔トナー19〕を得た。

【0115】

（実施例20）

実施例17の、〔顔料・WAX分散液9〕を、〔顔料・WAX分散液12〕に変更した以外は、実施例17と同様にして〔トナー20〕を得た。

【0116】

～低分子ポリエステル合成～

製造例3-3

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物319部、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物449部、テレフタル酸243部、アジピン酸53部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸7部を入れ、180℃、常圧で2時間反応し、〔低分子ポリエステル3〕を得た。〔低分子ポリエステル3〕は、数平均分子量1900、重量平均分子量6100、T_g43℃、酸価1.1であった。

【0117】

～油相の作成～

製造例 7-13

〔原料溶解液 1〕 600 部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度 1 kg/hr、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、3～12 パスの条件で、顔料及び WAX の分散を行った。次いで、〔低分子ポリエステル 3〕の 65 wt % 酢酸エチル溶液 588 部を加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、〔顔料・WAX 分散液 13〕を得た。〔顔料・WAX 分散液 13〕の固形分濃度（130℃、30 分）は 50 % であった。

【0118】

製造法 7-14

製造法 7-13 の、〔マスターバッチ 1〕を、スチレン〔マスターバッチ 2〕に変更した以外は製造例 7-13 と同様にして〔顔料・WAX 分散液 14〕を得た。〔顔料・WAX 分散液 14〕の固形分濃度（130℃、30 分）は 50 % であった。

【0119】

製造法 7-15

製造法 7-13 の、〔マスターバッチ 1〕を、スチレン〔マスターバッチ 3〕に変更した以外は製造例 7-13 と同様にして〔顔料・WAX 分散液 15〕を得た。〔顔料・WAX 分散液 15〕の固形分濃度（130℃、30 分）は 50 % であった。

【0120】

製造法 7-16

製造法 7-13 の、〔マスターバッチ 1〕を、スチレン〔マスターバッチ 4〕に変更した以外は製造例 7-13 と同様にして〔顔料・WAX 分散液 16〕を得た。〔顔料・WAX 分散液 16〕の固形分濃度（130℃、30 分）は 50 % であった。

【0121】

（実施例 21）

～乳化⇒脱溶剤～

〔顔料・WAX分散液13〕888部、〔プレポリマー1〕を146部、〔ケチミン化合物1〕6.2部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで1分間混合した後、容器に〔水相3〕1960部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し〔乳化スラリー6〕を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー6〕投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、50℃で8時間熟成を行い、〔分散スラリー6〕得た。

【0122】

～洗浄⇒乾燥～

〔分散スラリー6〕100部を減圧濾過した後、

①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

②：①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで30分間）した後、減圧濾過した。

③：②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

④：③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行い〔濾過ケーキ5〕を得た。

〔濾過ケーキ5〕循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い〔トナー17〕を得た。

【0123】

（実施例22）

実施例21の、〔顔料・WAX分散液13〕を、〔顔料・WAX分散液14〕に変更した以外は、実施例21と同様にして〔トナー22〕を得た。

【0124】

（実施例23）

実施例 21 の、[顔料・WAX 分散液 13] を、[顔料・WAX 分散液 15] に変更した以外は、実施例 21 と同様にして [トナー 23] を得た。

【0125】

(実施例 24)

実施例 21 の、[顔料・WAX 分散液 13] を、[顔料・WAX 分散液 16] に変更した以外は、実施例 21 と同様にして [トナー 24] を得た。

【0126】

(比較例 1)

イオン交換水 709 g に 0.1 M- Na_3PO_4 水溶液 451 g を投入し 60℃ に加温した後、TK ホモミキサーを用いて 12,000 rpm にて攪拌した。これに 1.0 M- CaCl_2 水溶液 68 g を徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。スチレン 170 g、2-エチルヘキシルアクリレート 30 g、リーガル 400R 10 g、パラフィンワックス (s. p. 70℃) 60 g、ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物 5 g、スチレン-メタクリル酸共重合体 (Mw 5 万, 酸価 20 mg KOH/g) 10 g を TK 式ホモミキサーに投入、60℃ に加温し、12,000 rpm にて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤、2,2'-アソビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 10 g を溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60℃、 N_2 雰囲気下において、TK ホモミキサーにて 10,000 rpm で 20 分間攪拌し、重合性単量体系を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃ で 3 時間反応させた後、液温を 80℃ とし、10 時間反応させた。

重合反応終了後冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥をして、[トナー 25] を得た。

【0127】

(比較例 2)

～ワックス粒子水性分散液の調製～

1000 ml の攪拌装置、温度センサー、窒素導入管及び冷却管付き 4 頭コルベンに脱気した蒸留水 500 ml にニューコール 565C (日本乳化剤社製) 2

8. 5 g、キャンデリアワックス No. 1 (野田ワックス社製) 185. 5 g を添加し窒素気流下撹拌を行いつつ、温度を昇温した。内温 85℃ の時点で 5 N - 水酸化ナトリウム水溶液を添加しそのまま 75℃ まで昇温した後、そのまま 1 時間加熱撹拌を続け、室温まで冷却し [ワックス粒子水性分散液 1] を得た。

【 0 1 2 8 】

～着色剤水性分散液の調製～

カーボンブラック (商品名: モーガル L、キャボット社製) 100 g、ドデシル硫酸ナトリウム 25 g を蒸留水 540 ml に添加し、十分撹拌を行った後、加圧型分散機 (MINI-LAB: ラーニー社製) を用い、分散を行い [着色剤分散液 I] を得た。

【 0 1 2 9 】

～バインダー微粒子水性分散液の合成～

撹拌装置、冷却管、温度センサー及び窒素導入管を装着した 1 L の 4 頭コルベンに蒸留水 480 ml、ドデシル硫酸ナトリウム 0. 6 g、スチレン 106. 4 g、n-ブチルアクリレート 43. 2 g、メタクリル酸 10. 4 g を添加し撹拌を行いながら窒素気流下 70℃ まで昇温した。ここで過硫酸カリウム 2. 1 g を 120 ml の蒸留水に溶解した開始剤水溶液を添加し、窒素気流下 70℃、3 時間撹拌を行い、重合を完結させた後室温まで冷却し、[高分子量バインダー微粒子分散液 1] を得た。

【 0 1 3 0 】

撹拌装置、冷却管、温度センサー及び窒素導入管を装着した 5 L の 4 頭コルベンに蒸留水 2400 ml、ドデシル硫酸ナトリウム 2. 8 g、スチレン 620 g、n-ブチルアクリレート 128 g、メタクリル酸 52 g 及び tert-ドデシルメルカプタン 27. 4 g を添加し撹拌を行いながら窒素気流下 70℃ まで昇温した。ここで過硫酸カリウム 11. 2 g を 600 ml の蒸留水に溶解した開始剤水溶液を添加し、窒素気流下 70℃、3 時間撹拌を行い、重合を完結させた後室温まで冷却し、[低分子量バインダー微粒子分散液 2] を得た。

【 0 1 3 1 】

～トナーの合成～

攪拌装置、冷却管、温度センサーを備えた 1 L セパラブルフラスコに、[高分子量バインダー微粒子分散液 1] 47.6 g、[低分子量バインダー微粒子分散液 2] 190.5 g、[ワックス粒子水性分散液 1] を 7.7 g、[着色剤分散液 I] を 26.7 g 及び蒸留水 252.5 ml を加え混合攪拌した後、5 N-水酸化ナトリウム水溶液を用い pH = 9.5 に調節を行った。更に攪拌下、塩化ナトリウム 50 g を蒸留水 600 ml に溶解した塩化ナトリウム水溶液、イソプロパノール 77 ml 及びフルオラード FC-170C (住友 3M 社製：フッ素系ノニオン界面活性剤) 10 mg を 10 ml の蒸留水に溶解した界面活性剤水溶液を順次添加し、内温を 8.5℃ まで上昇させ 6 時間反応を行った後、室温まで冷却した。この反応液を 5 N-水酸化ナトリウム水溶液を用い pH = 13 に調整した後、濾過を行い、更に蒸留水に再懸濁を行い濾過、再懸濁を繰り返し、洗浄を行った後乾燥し、[トナー 26] を得た。

【0132】

～有機微粒子エマルションの合成～

製造例 1-4

製造法 1-1 の、スチレン 138 部、メタクリル酸 138 部を、スチレン 166 部、メタクリル酸 110 部に変更する以外は製造例 1-1 と同様にしてビニル系樹脂の水性分散液 [微粒子分散液 4] を得た。[微粒子分散液 4] を LA-920 で測定した体積平均粒径は、0.12 μm であった。[微粒子分散液 4] の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の Tg は 158℃ であった。(St : MAA = 60 : 40)

【0133】

～水相の調整～

製造例 2-4

製造法 2-1 の、[微粒子分散液 1] を、[微粒子分散液 4] に変更した以外は製造例 2-1 と同様にして [水相 4] を得た。

【0134】

(比較例 3)

～乳化⇒脱溶剤～

〔顔料・WAX分散液1〕806部、〔プレポリマー1〕を505部、〔ケチミン化合物1〕10.7部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで1分間混合した後、容器に〔水相4〕1960部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し〔乳化スラリー7〕を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー7〕を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、50℃で8時間熟成を行い、〔分散スラリー7〕を得た。

【0135】

～洗浄⇒乾燥～

〔分散スラリー7〕100部を減圧濾過した後、

①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

②：①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで30分間）した後、減圧濾過した。

③：②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

④：③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行い〔濾過ケーキ7〕を得た。

〔濾過ケーキ7〕を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い〔トナー27〕を得た。

【0136】

～有機微粒子エマルジョンの合成～

製造例1-5

製造法1-1の、スチレン138部、メタクリル酸138部を、スチレン110部、メタクリル酸166部に変更する以外は製造例1-1と同様にしてビニル系樹脂の水性分散液〔微粒子分散液5〕を得た。〔微粒子分散液5〕をLA-

9.20で測定した体積平均粒径は、 $0.09\mu\text{m}$ であった。〔微粒子分散液5〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは 153°C であった。(St : MAA = 40 : 60)

【0137】

～水相の調整～

製造例2-5

製造法2-1の、〔微粒子分散液1〕を、〔微粒子分散液5〕に変更した以外は製造例2-1と同様にして〔水相5〕を得た。

【0138】

(比較例4)

～乳化⇒脱溶剤～

〔顔料・WAX分散液1〕806部、〔プレポリマー1〕を505部、〔ケチミン化合物1〕10.7部を容器に入れ、TKホモキサー（特殊機化製）で5,000rpmで1分間混合した後、容器に〔水相5〕1960部を加え、TKホモキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し〔乳化スラリー8〕を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー8〕を投入し、 30°C で8時間脱溶剤した後、 50°C で8時間熟成を行い、〔分散スラリー8〕を得た。

【0139】

～洗浄⇒乾燥～

〔分散スラリー8〕100部を減圧濾過した後、

①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

②：①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモキサーで混合（回転数12,000rpmで30分間）した後、減圧濾過した。

③：②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

④：③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行い〔濾過ケーキ8〕を得た。

〔濾過ケーキ8〕を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い〔トナー28〕を得た。

【0140】

～有機微粒子エマルションの合成～

製造例1-6

製造法1-1の、スチレン138部、メタクリル酸138部を、スチレン28部、メタクリル酸138部、アクリル酸ブチル110部に変更する以外は製造例1-1と同様にしてビニル系樹脂の水性分散液〔微粒子分散液6〕を得た。〔微粒子分散液6〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、0.10μmであった。〔微粒子分散液6〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは65℃であった。（St:MAA:BA=10:50:40）

【0141】

～水相の調整～

製造例2-6

製造法2-1の、〔微粒子分散液1〕を、〔微粒子分散液6〕に変更した以外は製造例2-1と同様にして〔水相6〕を得た。

【0142】

（比較例5）

～乳化⇒脱溶剤～

〔顔料・WAX分散液1〕806部、〔プレポリマー1〕を505部、〔ケチミン化合物1〕10.7部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで1分間混合した後、容器に〔水相6〕1960部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し〔乳化スラリー9〕を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー9〕を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、50℃で8時間熟成を行い、〔分散スラリー9〕を得

た。

【0143】

～洗浄⇒乾燥～

〔分散スラリー9〕100部を減圧濾過した後、

①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。


②：①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで30分間）した後、減圧濾過した。

③：②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

④：③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行い〔濾過ケーキ9〕を得た。

〔濾過ケーキ9〕を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75 μ mメッシュで篩い〔トナー29〕を得た。

【0144】

各実施例及び比較例で得られたトナー100部に疎水性シリカ0.7部と、疎水酸化チタン0.3部をヘンシェルミキサーにて混合した。得られたトナー物性値については表1に示した。外添剤処理を施したトナー5wt%とシリコーン樹脂を被覆した平均粒子径が40 μ mの銅-亜鉛フェライトキャリア95wt%からなる現像剤を調製し、毎分A4サイズ of 用紙を45枚印刷できるリコー製 Neo 450を用いて、連続印刷して下記の基準で評価し、結果を表2に示した。

【0145】

（評価項目）

（1）粒径

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンターT AII」を用い、アパーチャー径100 μ mで測定した。体積平均粒

径および個数平均粒径は上記粒度測定器により求めた。

【0146】

(2) 円形度

フロー式粒子像分析装置 FPIA-1000 (東亜医用電子株式会社製) により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水 100~150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフオン酸塩を 0.1~0.5 ml 加え、更に測定試料を 0.1~0.5 g 程度加えた。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約 1~3 分間分散処理を行ない、分散液濃度を 3000~1 万個/ μ l として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得た。

【0147】

(3) 定着性

リコー製 imagio Neo 450 を用いて、普通紙及び厚紙の転写紙 (リコー製タイプ 6200 及び NBS リコー製複写印刷用紙<135>) にベタ画像で、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像される様に調整を行ない、定着ベルトの温度が可変となる様に調整を行なって、普通紙でオフセットの発生しない温度を、厚紙で定着下限温度を測定した。定着下限温度は、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が 70% 以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

【0148】

(4) 帯電量

現像剤 6 g を計量し、密閉できる金属円柱に仕込みブローして帯電量を求めた。トナー濃度は 4.5~5.5 wt% に調整した。

【0149】

(5) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を 938 スペクトロデンシトメーター (X-Rite 社製) により測定した。

【0150】

(6) 画像濃度

ベタ画像出力後、画像濃度をX-Rite (X-Rite社製) により測定。
これを各色単独に5点測定し各色ごとに平均を求めた。

【0151】

(7) クリーニング性

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ (住友スリーエム (株) 製) で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計RD514型で測定し、
ブランクとの差が0.01以下のものを○ (良好)、それを超えるものを× (不良) として評価した。

【0152】

(8) フィルミング

現像ローラまたは感光体上のトナーフィルミング発生状況の有無を観察した。
○がフィルミングがなく、△はスジ上のフィルミングが見られ、×は全体的にフィルミングがある、として評価した。

【0153】

【表 1】

	トナ No.	トナ 粒度分布			トナ 形状 円形度	定着特性	
		体積 平均 粒径 Dv[μ m]	個数 平均 粒径 Dn[μ m]	Dv/Dn		定着 下限 温度 [$^{\circ}$ C]	巻付 発生 温度 [$^{\circ}$ C]
実施例 1	トナ-1	5.64	4.69	1.20	0.96	165	235
実施例 2	トナ-2	5.36	4.28	1.25	0.96	170	240 以上
実施例 3	トナ-3	5.06	3.99	1.27	0.97	160	230
実施例 4	トナ-4	5.12	4.12	1.24	0.96	165	235
実施例 5	トナ-5	4.97	4.32	1.15	0.97	155	240 以上
実施例 6	トナ-6	5.03	4.40	1.14	0.96	160	240 以上
実施例 7	トナ-7	5.28	4.71	1.12	0.97	155	235
実施例 8	トナ-8	5.12	4.53	1.13	0.96	155	240 以上
実施例 9	トナ-9	5.69	4.69	1.21	0.97	150	230
実施例 10	トナ-10	5.28	4.19	1.26	0.95	160	240 以上
実施例 11	トナ-11	5.80	4.67	1.24	0.97	150	230
実施例 12	トナ-12	5.76	4.74	1.22	0.96	155	230
実施例 13	トナ-13	4.65	4.20	1.11	0.96	135	230
実施例 14	トナ-14	4.39	4.01	1.09	0.95	145	235
実施例 15	トナ-15	4.59	4.12	1.11	0.96	135	225
実施例 16	トナ-16	4.61	4.11	1.12	0.96	140	230
実施例 17	トナ-17	4.81	4.23	1.14	0.97	130	215
実施例 18	トナ-18	4.85	4.08	1.19	0.94	140	235
実施例 19	トナ-19	4.73	4.12	1.15	0.95	125	210
実施例 20	トナ-20	4.69	4.17	1.12	0.96	135	220
実施例 21	トナ-21	4.62	4.39	1.05	0.97	140	240 以上
実施例 22	トナ-22	4.50	4.20	1.07	0.96	145	240 以上
実施例 23	トナ-23	4.78	4.49	1.06	0.96	140	235
実施例 24	トナ-24	4.41	4.18	1.06	0.97	145	240 以上
比較例 1	トナ-25	6.28	5.60	1.12	0.98	190	230
比較例 2	トナ-26	6.73	5.28	1.27	0.96	175	220
比較例 3	トナ-27	5.70	5.43	1.05	0.98	185	240 以上
比較例 4	トナ-28	6.29	3.48	1.81	0.93	160	240 以上
比較例 5	トナ-29	7.09	4.46	1.59	0.95	145	235

【0 1 5 4】

【表 2】

	トナNo.	トナ帯電量[-μC/g]			地汚れ			画像濃度			クリーニング性			フィルムが
		スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後	
実施例1	トナ-1	30.4	32.7	33.2	0.01	0.02	0.02	1.42	1.43	1.47	○	○	○	10万枚後
実施例2	トナ-2	31.6	33.6	34.7	0.01	0.01	0.02	1.45	1.48	1.51	○	○	○	○
実施例3	トナ-3	29.9	30.1	29.6	0.02	0.02	0.02	1.43	1.41	1.45	○	○	○	○
実施例4	トナ-4	31.1	32	32.1	0.01	0.01	0.02	1.44	1.47	1.47	○	○	○	○
実施例5	トナ-5	31.6	32.7	32.4	0.01	0.02	0.02	1.43	1.42	1.45	○	○	○	○
実施例6	トナ-6	32.2	32.5	33.1	0.01	0.01	0.01	1.45	1.47	1.48	○	○	○	○
実施例7	トナ-7	31	31.5	31.9	0.02	0.02	0.02	1.41	1.42	1.42	○	○	○	○
実施例8	トナ-8	33	32.5	32.8	0.01	0.01	0.02	1.46	1.49	1.47	○	○	○	○
実施例9	トナ-9	28.4	26.3	27	0.02	0.03	0.04	1.39	1.41	1.38	○	○	○	○
実施例10	トナ-10	26.6	26.3	26.7	0.02	0.03	0.03	1.43	1.42	1.41	○	○	○	○
実施例11	トナ-11	27.9	28.2	28.4	0.02	0.04	0.04	1.4	1.42	1.38	○	○	○	○
実施例12	トナ-12	27.7	27.3	27	0.03	0.03	0.03	1.42	1.44	1.43	○	○	○	○
実施例13	トナ-13	29.4	30.1	30.7	0.01	0.02	0.03	1.42	1.41	1.39	○	○	○	○
実施例14	トナ-14	30.9	31.2	32.3	0.01	0.02	0.02	1.43	1.46	1.48	○	○	○	○
実施例15	トナ-15	28.8	29.4	29.6	0.02	0.02	0.03	1.43	1.4	1.39	○	○	○	○
実施例16	トナ-16	29.9	30.8	31.1	0.01	0.02	0.02	1.44	1.42	1.45	○	○	○	○
実施例17	トナ-17	30.2	29.5	29.4	0.02	0.02	0.02	1.49	1.47	1.5	○	○	○	○
実施例18	トナ-18	31.8	32	31.5	0.01	0.02	0.02	1.5	1.51	1.54	○	○	○	○
実施例19	トナ-19	28.7	29.1	28.3	0.02	0.02	0.04	1.49	1.52	1.51	○	○	○	○
実施例20	トナ-20	30.6	30.9	30.8	0.01	0.02	0.02	1.51	1.5	1.53	○	○	○	○
実施例21	トナ-21	30.1	30.6	31	0.01	0.02	0.02	1.41	1.42	1.4	○	○	○	○
実施例22	トナ-22	31.6	32.2	33.2	0.01	0.01	0.01	1.42	1.43	1.42	○	○	○	○
実施例23	トナ-23	29.3	29.9	28.5	0.01	0.02	0.03	1.4	1.41	1.41	○	○	○	○
実施例24	トナ-24	30.4	30.7	29.8	0.01	0.01	0.02	1.44	1.42	1.42	○	○	○	○
比較例1	トナ-25	30.6	—	—	0.03	—	—	1.29	—	—	×	—	—	—
比較例2	トナ-26	28.3	16.4	—	0.02	0.39	—	1.4	1.43	—	○	—	—	—
比較例3	トナ-27	37.2	42.3	—	0.02	0.18	—	1.5	0.63	—	○	—	—	—
比較例4	トナ-28	32.4	24.6	—	0.03	0.24	—	1.43	0.92	—	○	×	—	—
比較例5	トナ-29	29.6	20.9	—	0.03	0.3	—	1.45	1	—	○	×	—	—

【 0 1 5 5 】

トナー 2 5 についてはクリーニング不良により連続印刷することができず、評価を中止した。

トナー 2 6 については微量な定着不良を発生していたが、1 万枚後では帯電低下による地汚れの悪化により連続印刷することができず、評価を中止した。

トナー 2 7 については、1 万枚後では定着不良及び帯電低下による地汚れの悪化により連続印刷することができず、評価を中止した。

トナー 2 8, 2 9 については、1 万枚後で帯電低下による地汚れの悪化及びクリーニング不良により連続印刷することができず、評価を中止した。

【 0 1 5 6 】

【発明の効果】

本発明の静電荷像現像用トナーは、鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができ、且つ低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置および画像を汚染することのない優れたトナーである。

また、本発明により、上記トナーを含有する現像剤、該トナーを収納した容器、該トナーを用いる画像形成方法、及び該トナーを装填した画像形成装置を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができ、低温定着性、耐オフセット性に優れ、定着装置や画像を汚染することのない静電荷現像用トナー、該トナーを含有する現像剤、該トナーを収納した容器、該トナーを用いる画像形成方法、及び該トナーを装填した画像形成装置を提供する。

【解決手段】 有機溶媒中に活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂を含むトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、この分散液の溶媒を除去して得られるトナーであって、トナーバインダー樹脂が該変性ポリエステル系樹脂と共に、変性されていないポリエステル系樹脂を含有しており、該樹脂微粒子原料に少なくともスチレン、及びメタクリル酸をモノマー種として用い、且つ、該樹脂微粒子原料に対する重量比をスチレン a [wt %]、メタクリル酸 b [wt %] で表した時に、 $10 \leq a \leq 51$ 、 $15 \leq b \leq 51$ 、 $0.4 \leq a/b \leq 2.5$ 、を同時に満たすことを特徴とする静電荷現像用トナー。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日 2002年 5月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー